UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
72

Année 1946

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE TOULOUSE
(Mention Chimie)

PAR

Louis GACHES
Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès-sciences

1re Thèse. - Contribution à l'étude de l'Oxydation du Méthane

2me Thèse. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 juillet 1946 devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC — *Président*
BEDOS, TRICHE — *Examinateurs*

IMPRIMERIE TOULOUSAINE (R. LION)
2, Rue Romiguières, 2

1946

GACHES (Louis). —

Contribution à l'étude de l'oxydation du méthane. —

Toulouse, Impr. Toulousaine, 1946, in-8° (84 pages).

(*Thèse Doctorat de l'Université de Toulouse, n° 72.*

GACHES (Louis). —

Contribution à l'étude de l'oxydation du méthane. —

Toulouse, Impr. Toulousaine, 1946, in-8° (84 pages).

(*Thèse Doctorat de l'Université de Toulouse, n° 72.*

GACHES (Louis). —

Contribution à l'étude de l'oxydation du méthane. —

Toulouse, Impr. Toulousaine, 1946, in-8° (84 pages).

(*Thèse Doctorat de l'Université de Toulouse, n° 72.*

GACHES (Louis). —

Contribution à l'étude de l'oxydation du méthane. —

Toulouse, Impr. Toulousaine, 1946, in-8° (84 pages).

(*Thèse Doctorat de l'Université de Toulouse, n° 72.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'OXYDATION DU MÉTHANE

UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
72

Année 1946

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

DE TOULOUSE

(Mention Chimie)

PAR

Louis GACHES
Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès-sciences

1re Thèse. - Contribution à l'étude de l'Oxydation du Méthane

2me Thèse. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 19 juillet 1946 devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC — *Président*
BEDOS, TRICHE — *Examinateurs*

IMPRIMERIE TOULOUSAINE (Lion Raoul)
2, rue Romiguières
Toulouse

1946

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM.	DUPOUY	Doyen.
	MIGNONAC	Assesseur.

Honorariat :

MM.	DELTHEIL	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
	DOP	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
	JACOB	Professeur honoraire.
	BERTRAND	Professeur honoraire.
	DRACH	Professeur honoraire.
	BOUASSE	Professeur honoraire.
	SOURISSEAU	Professeur honoraire.
	CLARENS	Professeur honoraire.
	CAMICHEL	Professeur honoraire.
	MENGAUD	Professeur honoraire.
	BUHL	Professeur honoraire.
	DUFFOUR	Professeur honoraire.

Professeurs :

MM.	ROY	Mécanique rationnelle et appliquée.
	VANDEL	Zoologie.
	CATHALA	Chimie.
	MIGNONAC	Chimie générale.
	DESPAX	Zoologie appliquée et hydrobiologie.
	ESCANDE	Mécanique des fluides.
	JACQUES	Mathématiques générales.
	DUPOUY	Physique.
	PICHOT	Physique.
	GAUSSEN	Botanique.
	CASTÉRAS	Géologie.
	BEDOS	Chimie.
	CHALAUD	Botanique agricole.
	DELTHEIL	Calcul différentiel et intégral.
	CAPDECOMME	Minéralogie.

Professeur sans chaire :

	NOUVEL	Zoologie.

Maîtres de conférences :

	DUPIN	Electrotechnique.
	TEISSIE-SOLIER	Electrotechnique.
	GALLAIS	Chimie.
	MORQUER	Botanique.

Secrétariat :

M.	DUCROS	Secrétaire

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES CHERS PARENTS

A MON CHER MAÎTRE

M. GEORGES MIGNONAC

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse.

Introduction

Dès 1902, Bone et ses collaborateurs se sont occupés du mécanisme de l'oxydation du méthane. Ces auteurs ne tardèrent pas à s'apercevoir de la complexité présentée par ce phénomène.

Pour expliquer certaines anomalies observées dans l'oxydation des hydrocarbures, Bone fut amené à penser que la réaction d'oxydation des hydrocarbures saturés était caractérisée par une succession de réactions intermédiaires. Les produits formés, lors de ces stades successifs, sont les dérivés hydroxylés des carbures étudiés. Cette conception hypothétique du mécanisme de la réaction d'oxydation fut expérimentalement confirmée pour les hydrocarbures supérieurs. Dans le cas de ces derniers, en effet, les produits hydroxylés ont été nettement caractérisés; par contre, pour les homologues inférieurs, méthane, éthane, les peroxydes de Bone n'ont pu être isolés; leur existence, cependant, semble se confirmer chaque jour davantage.

La complexité de l'oxydation des hydrocarbures suscita un grand nombre de travaux dans un domaine que l'on aurait pu croire aride. Les expérimentateurs furent d'autant plus dirigés dans cette voie, que, dans l'économie moderne, l'oxydation des hydrocarbures joue un rôle prépondérant.

Nous avons été conduit au présent travail par la découverte dans notre région de sources naturelles de méthane.

Malgré les difficultés présentées du fait de la non reproductibilité parfaite d'une même expérience, il a été réalisé une étude systématique du phénomène d'oxydation du méthane.

L'ensemble des expériences que nous avons effectuées constituent une contribution à l'étude du mécanisme et du développement de l'oxydation du méthane à la pression ordinaire.

Cette étude s'étend des températures les plus basses jusqu'aux températures pour lesquelles l'oxydation se transforme en inflammation. Aux basses températures on aura une oxydation ménagée, soit dans les couches d'absorption de la paroi, soit dans la masse gazeuse elle-même; finalement aux températures plus élevées il y aura inflammation.

Le rôle joué par les parois, dans l'évolution de l'oxydation, a été précisé en faisant varier les dimensions [illegible] du tube à réaction.

On s'est ensuite attaché à étudier le degré d'oxydation, à une température voisine de la température d'inflammation, dans les tubes de différents diamètres.

On a également observé les variations des températures d'inflammation en fonction du diamètre des tubes à réaction.

L'addition de quelques pour cent de certaines substances sensibilisatrices modifiant l'inflammation et l'oxydation elle-même, on fera ressortir les différences provoquées par la présence de ces substances.

La première partie de notre exposé sera consacrée à une étude théorique générale de l'oxydation du méthane.

On examinera successivement :

1° Le mécanisme chimique de l'oxydation du méthane tel qu'il ressort des travaux antérieurs.

2° Les facteurs physiques ayant une influence marquée sur cette oxydation.

3° Quelques aspects des réactions en chaînes. Celles-ci pouvant expliquer l'évolution de l'oxydation du méthane alors que la théorie cinétique classique semble se trouver en défaut.

La seconde partie sera réservée à l'étude expérimentale. Elle comprend :

1° Le dispositif expérimental.

2° Les méthodes d'analyse.

3° L'évolution de l'oxydation en fonction des conditions expérimentales.

La troisième partie permettra de rassembler les résultats obtenus et de dégager les conclusions générales.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherches de M. le professeur Mignonac à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse, au cours des années 1943 à 1946.

M. le professeur G. Mignonac, directeur de l'Institut de Chimie, voudra bien accepter l'hommage de ma respectueuse reconnaissance.

Je garderai précieusement le souvenir de la bienveillance qu'il m'a témoigné et des directives qui ont orienté mon activité.

Mes remerciements iront également à M. le professeur Bedos, à M. Triche, chargé de cours, qui ont bien voulu prendre part à la soutenance de la thèse.

PREMIERE PARTIE

Etude théorique

CHAPITRE PREMIER

Mécanisme chimique de l'oxydation du méthane

Les produits principaux de la réaction d'oxydation du méthane sont : l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, l'eau et l'hydrogène. Les termes moins dégradés, tels, l'alcool méthylique ou le formol, sont plutôt des produits intermédiaires.

Suivant les conditions expérimentales, la réaction peut être réalisée en phase hétérogène ou en phase homogène.

L'oxydation peut se produire dans les couches superficielles de la paroi ou à la surface des catalyseurs. La réaction est alors en phase hétérogène. Par contre, en opérant en l'absence de catalyseur solide et en augmentant les dimensions du récipient à réaction, on élimine presque totalement l'action de toute surface. On admet alors que la réaction a lieu en phase homogène.

Réaction en phase hétérogène.

A des températures inférieures à 700 degrés, l'anhydride carbonique et l'eau sont les principaux produits de la réaction en phase hétérogène. Toutefois, en opérant à des températures supérieures à 750 degrés en présence de certains métaux ou de certains oxydes métalliques, tels que nickel-thorine, [1] l'oxyde de carbone et l'hydrogène deviennent les principaux produits de la réaction.

Réaction en phase homogène.

La réaction d'oxydation au sein de la masse gazeuse réagissante donne de l'oxyde de carbone en de très fortes proportions. La presque totalité de l'hydrogène est transformée en eau. Les quantités de gaz carbonique sont très faibles.

En général, la formation de formol peut être facilement mise en évidence. Le rendement est cependant faible du fait de l'instabilité de l'aldéhyde formique aux températures supérieures à 400 degrés. Le formol est avant tout un produit intermédiaire qui semble jouer un rôle prépondérant dans l'évolution de l'oxydation.

L'alcool méthylique est considéré comme étant le premier terme stable de l'oxydation. Sa formation a été signalée par un certain nombre d'auteurs. Bibb et Lucas [2], en particulier, l'ont nettement caractérisé en effectuant l'oxydation en présence de vapeurs nitreuses. On a également constaté que les quantités de méthanol obtenues croissent rapidement lorsque l'oxydation est réalisée sous pression. Il est à remarquer que, dans ce cas, l'alcool méthylique obtenu peut être également considéré comme provenant de l'action de l'hydrogène sur un des produits de la réaction (principalement pour les pressions dépassant 100 kilos).

Dans le cas de l'oxydation ménagée, la plus grande partie de l'hydrogène est transformée en eau. Par contre, en régime d'inflammation, la moitié de l'hydrogène se retrouve à l'état libre.

Les catalyseurs accélèrent la vitesse d'oxydation du méthane. Les travaux de Sabatier [3] ont permis de prévoir dans quel sens le catalyseur oriente la réaction d'oxydation. On peut cependant remarquer que la plupart des catalyseurs qui favorisent l'oxydation du méthane, favorisent également l'oxydation des autres produits de la réaction. De ce fait, il est difficile de connaître l'action spécifique d'un catalyseur sur l'orientation proprement dite de l'oxydation.

Mécanisme de la réaction.

Une des premières contributions à l'étude du mécanisme de l'oxydation du méthane fut apportée par Bone [4 et 5]. Dans un travail réalisé en 1902, cet auteur a émis trois hypothèses. Les deux premières étaient basées sur une oxydation sélective, soit du carbone, soit de l'hydrogène. Dans la troisième hypothèse qui fut finalement adoptée, l'hydrogène et le carbone s'oxydent simultanément.

Les mécanismes donnés par Bone étaient les suivants :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO + H2 + H_2O$$
$$2CH_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2O$$
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

L'évolution de la réaction et sa cinétique ont amené Bone et ses collaborateurs à imaginer la théorie de l'hydroxylation dont le but est de mettre en évidence les termes intermédiaires.

Théorie de l'hydroxylation.

L'ensemble de la théorie édifiée par Bone repose sur la formation de peroxydes instables. Le processus initial de la réaction d'oxydation consiste en la transformation des atomes d'hydrogène des hydrocarbures, en radicaux hydroxyles. La réaction d'hydroxylation se fait avec un certain dégagement de chaleur. Les dérivés polyhydroxylés, ainsi obtenus, sont en général instables. Ils ont une forte tendance à perdre une molécule d'eau. On a ainsi l'explication du fait que les peroxydes de Bone n'ont pu être isolés dans le cas des carbures inférieurs.

Le schéma donné par Bone pour expliquer le mécanisme de l'oxydation du méthane comporte plusieurs hydroxylations immédiatement suivies d'une ou plusieurs déshydrations.

$$CH_4 \longrightarrow CH_3(OH) \longrightarrow CH_2(OH)_2 \longrightarrow CH_2O$$

Le formol ainsi formé subirait à nouveau l'effet de l'oxhydrilation, suivant que celle-ci serait plus ou moins poussée, le produit final de la réaction serait le gaz carbonique ou l'oxyde de carbone.

Schématiquement, on aurait donc :

$$CH_2 = O \longrightarrow H - CO - OH \longrightarrow HO - CO - OH$$

H-CO-OH donnerait l'oxyde de carbone et une molécule d'eau.

HO-CO-OH donnerait l'anhydride carbonique et une molécule d'eau.

Un tel mécanisme était admis par W.-A. Bone en 1932 [6].

En s'appuyant sur les mêmes principes, dans le cas de l'inflammation du méthane, Townend [7] donne le mécanisme suivant :

$$CH_4 \longrightarrow CH_2(OH)2 \longrightarrow CO + H_2 + H_2O$$

Pour l'éthane, qui se trouve le plus souvent mêlé au méthane, Bone et Stocking [8] donnent un mécanisme de l'oxydation également basé sur l'hydroxylation.

$$CH_3 - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH(OH)2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3 - CHO \longrightarrow (HO)H_2C - C(HO) = O \longrightarrow H_2O + 2CO + H_2$$

$$H(OH)C = O \longrightarrow (HO)_2C = O \longrightarrow CO_2 + H_2 \text{ ou } CO + H_2O$$

Le caractère spécifique de cette théorie vient du fait que chacun des produits de la réaction découle d'un pér oxyde instable. Audibert [9], cependant, admet un mécanisme assez différent. D'après cet auteur, la réaction consommatrice de méthane est la réaction « du formol ».

$$CH_4 \longrightarrow CH_2O + H_2 + 6.800 \text{ Calories.}$$

A la température de l'expérience, le formol instable se décompose en hydrogène et en oxyde de carbone qui s'oxydent ensuite pour leur propre compte. Dans ces conditions, il semble que l'hydroxylation intervient uniquement dans le premier stade de l'oxydation de l'hydrocarbure et sa transformation en formol.

Chimiquement, la théorie de Bone est intéressante, car elle explique pas mal de faits. Bien qu'il n'ait pas été possible d'isoler les termes intermédiaires, l'étude du mécanisme physico-chimique de l'oxydation du méthane confirme, dans une large mesure, l'ensemble de ces théories.

CHAPITRE II

Mécanisme physico chimique de l'oxydation du méthane

L'étude générale des mécanismes chimiques de l'oxydation du méthane laisse de côté un certain nombre de phénomènes d'ordre physico-chimiques. Pour tenter d'expliquer ces faits expérimentaux, on a eu d'abord recours, uniquement, à des données thermiques.

Au fur et à mesure que l'étude de l'oxydation du méthane fut approfondie, la théorie classique se montra particulièrement insuffisante dans l'interprétation des phénomènes principaux suivants :

1° Inflammation du méthane par l'étincelle;

2° Inflammation thermique;

3° Propagation des flammes et des ondes explosives;

4° Action pertubatrice de certaines substances;

5° Action de la paroi sur l'oxydation ménagée.

Inflammation par l'étincelle.

Lavrov et Bestchatsny [10] ont déterminé, dans les diagrammes pressions concentration, des zônes pour lesquelles l'inflammation par l'étincelle est expérimentalement impossible. Il en résulte qu'une faible variation de la pression partielle du méthane peut rendre impossible la propagation du phénomène explosif.

Il apparaît nettement qu'un tel phénomène est difficilement explicable par des considérations purement thermiques.

Inflammation thermique.

En général, dans une phase gazeuse susceptible de réagir, à toute augmentation de pression correspond un accroissement de la vitesse de réaction. Une augmentation de pression devrait donc provoquer une diminution de la température d'inflammation. C'est ce qui se produit dans la plupart des cas. Cependant, Neumann et Serbinof [11] ont montré qu'aux basses pressions un accroissement de la pression pouvait provoquer une élévation de la température d'inflammation du méthane.

Les températures d'inflammation dépendent encore de l'état physique de la paroi et, en particulier, de la nature des couches d'adsorption.

Prettre et Lafitte [12] ont constaté que la présence de gaz brûlés dans les couches d'adsorption du récipient à combustion provoque une élévation de la température d'inflammation du mélange grisouteux.

Plus récemment, cette observation a été confirmée par de nouvelles expériences de M. Audibert [13]. Cet auteur, ayant réalisé l'inflammation d'un mélange de méthane et d'oxygène dans un récipient de silice préalable-

ment traité par l'acide fluorhydrique, puis soumis à un vide poussé, a constaté que des traces de vapeur d'eau et de gaz carbonique élevaient la température d'inflammation d'une centaine de degrés environ.

Pour un mélange d'air et de méthane contenant 9.52 % de gaz combustible, Audibert a obtenu les valeurs suivantes :

Température d'inflammation dans récipient traité : 585 degrés
Température d'inflammation dans récipient traité, en opérant en présence des traces de vapeur d'eau et de gaz carbonique ..... 685 degrés

Les faibles modifications apportées par la nature des couches d'adsorption dans la répartition des quantités de chaleur ne peuvent légitimer à elles seules les importantes variations que l'on observe dans les températures d'inflammation.

Propagation des flammes et des ondes explosives.

Laffitte [14] a constaté que la vitesse de propagation de l'onde explosive, à des températures dépassant 500 degrés, diminue d'une quarantaine de mètres chaque fois que la température du mélange CH4 + 202 s'élève d'une centaine de degrés. Ce phénomène, également observé par Dixon, paraît général pour l'ensemble des mélanges combustibles.

Action pertubatrice de certaines substances.

L'oxydation du méthane, comme la plupart des réactions organiques, présente une période d'induction. Pendant cette période, la vitesse de la réaction croît progressivement pour atteindre une valeur constante. Bone et Allum [15] ont constaté que la présence de faibles quantités de certaines substances, telles que l'alcool mé-

thylique, le formol ou l'iode, provoquaient la disparition de la période d'induction.

A côté de ces substances sensibilisatrices, il existe inversement des inhibiteurs. Ainsi, des mélanges de méthane et d'oxygène dosés pour la combustion peuvent être rendus ininflammables par l'addition de quantités déterminées de brome ou de certains dérivés chlorés.

Influence de l'état de la paroi.

De nombreuses observations provoquèrent l'étude de l'influence de l'état de la paroi sur l'oxydation du méthane.

Si la totalité de la réaction a lieu dans les couches superficielles d'une paroi ou d'un catalyseur, il est évident que l'état de la paroi détermine, dans une large mesure, l'évolution de l'oxydation. Par contre, dans une réaction pratiquement homogène, le rôle joué par la paroi devrait être négligeable. Or, Kowalskii et Sadownikow [16] ont constaté qu'en recouvrant les parois du récipient à réaction d'une couche d'un chlorure alcalin la vitesse d'oxydation est fortement diminuée. Inversement, le traitement de la paroi par l'acide fluorhydrique concentré favorise l'oxydation.

Il s'ensuit que l'état de la paroi doit également influer sur la reproductibilité des expériences. Audibert s'est proposé d'étudier la constance du phénomène d'oxydation. En répétant une même série d'expériences et en opérant chaque fois dans un tube à réaction dont les parois sont recouvertes d'un film de chlorure de sodium, Audibert [17] a constaté que les pourcentages respectifs des divers produits ne sont pas identiques mais dans un rapport constant.

L'ensemble des résultats qui viennent d'être rappelés montrent que l'état de la paroi et son histoire antérieure

influent notablement sur l'oxydation ménagée et sur l'inflammation thermique.

L'accélération de la réaction provoquée par le traitement de la paroi par l'acide fluorhydrique peut être expliqué en partie par un accroissement de la surface vitreuse en contact avec les gaz réagissant. Ce traitement acide donne, en effet, à la partie superficielle de la paroi un état physique poreux favorable au développement de la réaction d'oxydation.

Cette dernière explication n'est pas parfaitement satisfaisante car l'expérience montre qu'à un accroissement de la surface de contact correspond, en général, une inhibition de la réaction.

L'influence des traces de vapeur d'eau et de gaz carbonique demeure difficilement explicable; d'autant plus, que la vapeur d'eau est le plus souvent un catalyseur très actif. On sait, en effet, qu'un certain nombre de réactions ne se produisent pas en milieu parfaitement anhydre, alors qu'une trace d'eau suffit le plus souvent à les déclancher.

L'influence anormale de certaines substances à l'état de traces amène à penser qu'elles sont adsorbées par la paroi et qu'elles diminuent fortement la porosité et, de ce fait, l'activité de la paroi. Chaque inclusion de la paroi servant de point de départ à une réaction se développant dans la masse gazeuse.

Influence de la quantité de paroi.

Le fait que la réaction prend naissance à la surface de la paroi et se développe dans le mélange gazeux, nous amène à considérer :

1° La superficie des parois en contact avec le mélange gazeux réactionnel;

2° Les dimensions du récipient à réaction.

Divers auteurs ont étudié ces deux facteurs.

Pease et Chesebro [18] ont constaté que l'oxydation du méthane est inhibée par la présence de fragments de quartz dans le récipient à réaction. Hinshelwood et Fort [19], puis, plus tard, Bone et Allum [20] firent une observation analogue.

L'oxydation ménagée du méthane varie donc en fonction des surfaces balayées par le flux gazeux. Audibert a réalisé une série d'expériences en vue d'étudier l'influence du diamètre des tubes à réaction sur la vitesse d'oxydation du méthane.

L'oxydation dans les tubes de différents diamètres a permis à Audibert [20] de constater que la vitesse d'oxydation subit un accroissement considérable quand le diamètre du tube à réaction dépasse une certaine valeur critique de l'ordre de 10 mm. Il existe donc une dimension du tube pour laquelle un mécanisme nouveau de l'oxydation semble subitement intervenir. Deux cas sont donc à envisager suivant que le diamètre du tube à réactions est inférieur ou supérieur au diamètre critique.

Les conclusions de M. Audibert sont les suivantes :

Dans le cas d'un tube de quartz salé de diamètre inférieur au diamètre critique la réaction a lieu uniquement en phase hétérogène.

Dans les tubes salés supérieurs au diamètre critique, un nouveau mécanisme d'oxydation apparaît; il se développe dans la phase gazeuse. Dans ce cas, les règles de la cinétique classique ne sont plus applicables. On a affaire à une réaction en chaînes.

Il est à remarquer que si l'oxydation a lieu dans un tube inférieur au diamètre critique, mais dont les parois ne sont pas recouvertes d'un film de chlorure de sodium, la réaction se développe également suivant le mécanisme des réactions en chaînes. Il y a ici une preuve du rôle essen-

tiel joué par la paroi dans le développement de la réaction dans la phase gazeuse.

De ces diverses considérations, il s'ensuit que la réaction d'oxydation du méthane est susceptible de se développer suivant deux mécanismes différents :

1° Entre les molécules adsorbées par la paroi.
2° Entre les molécules constituants la phase gazeuse.

L'oxydation du méthane n'obéissant pas aux règles de la cinétique classique suit, par contre, les disciplines d'une série de réactions dites en chaînes. Nous allons étudier les propriété de ces réactions.

CHAPITRE III

Réactions en chaînes

Bodenstein [21] semble être le premier à avoir tenté d'expliquer le mécanisme de certaines réactions « soumises à des actions pertubatrices ». L'étude de nombreuses réactions cinétiquement anormales a conduit Bodenstein à imaginer un mécanisme se développant suivant une chaîne de réactions.

Par la suite, Semenoff [22], Taylor [23], Hinshelwood [24], Christiansen [25], Prettre [26] ont établi les bases fondamentales des réactions en chaînes.

Les réactions en chaînes n'obéissent pas aux règles de la cinétique chimique classique. Leurs propriétés caractéristiques principales sont, d'après Hinshelwood, les suivantes :

1° Dans le cas des réactions photochimiques, le rendement quantique est énorme;

2° Dans le cas des réactions thermiques, si l'on diminue les dimensions du récipient, la vitesse de réaction décroît;

3° Dans certains cas, par une dilution des gaz réagissants, au moyen d'un gaz neutre, on peut constater une accélération de la vitesse de réaction. Il s'ensuit que les concentrations des substances réagissantes peuvent avoir une influence anormale sur les vitesses de réaction;

4° On peut également observer le cas de profondes modifications apportées dans l'évolution de la réaction par la présence de faibles pourcentages de certaines substances;

5° En général, les vitesses de ces réactions sont plus grandes que celles que laisseraient prévoir les considérations thermo-dynamiques classiques;

6° Les réactions en chaînes présentent généralement une période d'induction précédant le régime permanent fixe.

Il n'est pas nécessaire d'observer la totalité de ces caractéristiques pour avoir affaire à une réaction en chaînes. Inversement, les réactions en chaîne peuvent présenter d'autres propriétés également spécifiques.

Mécanisme des réactions en chaînes.

Des réactions chimiques très différentes présentent la plupart des propriétés générales qui viennent d'être données. Le point commun de ces réactions tient au fait qu'elles évoluent suivant un processus dit « en chaîne ».

Pour représenter le mécanisme des réactions « en chaînes », Audibert donne le schéma suivant :

Soit A et B deux corps chimiques susceptibles de réagir entre eux suivant le mécanisme des réactions en chaînes. On admet que dans les conditions expérimentales dans lesquelles on opère, il existe des germes ou centres propagateurs qui jouissent de la propriété de s'unir respectivement avec A et B.

Entre autres produits, A et X donnent Y
Entre autres produits, B et Y donnent X

Il est évident que la présence d'un seul des centres propagateurs X ou Y suffit à entraîner la transformation de toutes les molécules A et B susceptibles de réagir entre

elles. Deux mécanismes, en effet, agissent simultanément:

L'un qui affecte A
L'autre qui affecte B

Or, chacun de ces mécanismes consomme un réactif que l'autre régénère. C'est le cas, par exemple, de la réaction Hydrogène-Chlore.

La synthèse de l'acide chlorhydrique à partir de ses éléments est le type classique des réactions en chaînes. Le chlore et l'hydrogène secs, à l'état moléculaire, ne réagissent pas entre eux. Pour provoquer la combinaison de ces deux éléments, il suffit d'introduire par un moyen quelconque un centre propagateur, c'est-à-dire, par exemple, un atome de chlore ou d'hydrogène. La chaîne des réactions est alors la suivante :

$$CL + H_2 \longrightarrow CLH + H$$
$$H + CL_2 \longrightarrow CLH + CL$$

Le développement d'une réaction en chaînes est donc lié à l'existence d'au moins un centre propagateur. La naissance d'un germe nécessite une quantité minimum d'énergie que l'on appelle énergie d'activation. Cette énergie d'activation provient, suivant les cas, de différentes origines. Pour le méthane, réaction exothermique, la chaîne est précédée d'une oxydation préalable qui donne naissance aux centres propagateurs, en l'espèce aux peroxydes de Bone.

Le germe est donc caractérisé par une énergie qu'il peut céder facilement. Avant de constituer un nouveau maillon, un centre propagateur effectue un certain nombre de chocs stériles. Il en résulte que cette énergie ne peut avoir qu'une forme chimique. Cette énergie provient soit d'un radical, soit d'un peroxyde.

Dans les conditions expérimentales où l'on opère, ces germes sont instables. Il y a là une condition essentielle au développement de la chaîne.

Un système réagissant suivant le mécanisme des réactions en chaînes est susceptible d'évoluer de différentes façons. Il faut donc introduire des notions nouvelles qui ne feront pas appel à des données strictement thermodynamiques.

On doit d'abord souligner que, dans une réaction en chaînes, il y a une multitude de chaînes identiques. Ces chaînes ne se propagent pas indéfiniment ; leur durée dépend des conditions expérimentales. Cependant, la rupture des chaînes est, en général, compensée par l'apparition de germes nouveaux. Dans l'équation du développement d'une réaction en chaînes, il faut donc considérer deux possibilités nouvelles :

1° Probabilité de rupture de la chaîne, d'où introduction de la notion de « longueur de la chaîne » ;

2° Possibilité de ramification de la chaîne, d'où possibilité d'accélération brutale de la réaction, sans intervention directe d'énergie thermique.

Rupture des chaînes.

Les chaînes peuvent prendre naissance soit dans la phase gazeuse, soit dans la partie superficielle des parois du récipient à réaction. Elles peuvent se rompre, soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. Divers facteurs peuvent provoquer la rupture.

La destruction de la chaîne peut être due à une collision en phase gazeuse avec une molécule active qui en cause la destruction chimique.

Une destruction physique peut avoir lieu par une collision en phase gazeuse avec une molécule inactive.

On peut également envisager une simple collision d'une molécule active avec les parois du récipient à réaction.

Ces causes de rupture des chaînes données par Hinshelwood [24] ne sont pas uniques. Le facteur de rupture le

plus important, en effet, n'est pas dû à la destruction proprement dite du centre propagateur, mais à de nouveaux mécanismes qui se superposent à la chaîne primitive.

Si les germes ont la possibilité de se détruire en tant que germes en s'unissant entre eux, les molécules ainsi formées possèdent une énergie considérable qui provoque, en général, une redissociation ou une naissance de nouveaux germes. Il n'y a donc pas arrêt dans l'évolution de la réaction. Par contre, le ralentissement de la réaction peut provenir de la naissance possible d'une nouvelle chaîne dont le sens d'évolution est exactement inverse de celui de la chaîne primitive.

Ramification des chaînes.

L'évolution d'une réaction en chaînes dépend donc du nombre de centres propagateurs et de la longueur des chaînes. Sauf, dans les cas simples et rares, un même centre propagateur intervient dans plusieurs processus distincts multipliant ainsi les mécanismes de la réaction et le nombre des centres actifs. On a ainsi une réaction en chaînes, ramifiées. C'est le phénomène le plus général.

Dans le cas des mélanges combustibles, tels que les mélanges du méthane et d'oxygène, un accroissement du nombre des germes par un tel processus de ramification provoque, suivant les conditions, une inflammation ou une explosion.

Il est évident que le nombre des germes actifs dépend de la longueur moyenne des chaînes qui est elle-même fonction du volume du récipient à réaction. Les parois provoquent, en effet, la destruction des germes. Le système réagissant aura atteint son régime permanent quand il y aura équivalence entre les ruptures des chaînes et la naissance des germes nouveaux.

DEUXIEME PARTIE

Partie expérimentale

Généralités

L'exposé qui a précédé a eu pour but de déterminer le mécanisme de l'oxydation du méthane, les divers facteurs intervenant dans son évolution et les lois générales qui règlent cette réaction.

En dehors des travaux d'Hinshelwood et Fort ainsi que ceux de MM. Audibert et Prettre, on a relativement peu étudié le rôle joué par la quantité de paroi offerte à un volume déterminé de méthane et d'oxygène en cours de réaction. Il nous est donc apparu intéressant de compléter les observations, déjà faites, sur l'oxydation du méthane, en effectuant une étude systématique de l'influence du diamètre du tube à réaction.

L'étude de l'évolution de l'oxydation a été réalisée avec un gaz composé à volume égal de méthane et d'oxygène.

Nous avons établi un dispositif expérimental dont le rôle était de soumettre une tranche du mélange gazeux réactionnel, circulant dans un récipient de dimensions connues, à une température déterminée pendant un temps constant. Pour une tranche du mélange gazeux, nous avons fixé arbitrairement à 12,5 secondes la durée de

chauffage. Ce traitement thermique pouvait être réalisé soit en milieu statique, soit en milieu dynamique. C'est ce dernier mode qui a été retenu. Ce dispositif expérimental offre l'avantage de permettre l'analyse des gaz à n'importe quel stade de l'expérience sans que celle-ci ait besoin d'être interrompue.

L'appareil adopté est très simple; il consiste essentiellement en un tube cylindrique chauffé uniformément à une température déterminée.

Les auteurs ayant étudié l'oxydation du méthane ont signalé à maintes reprises l'incohérence de nombreux résultats d'expériences réalisées apparemment dans les mêmes conditions. On a également constaté le fait qu'une expérience pour être reproduite nécessite un certain nombre de précautions.

Dans notre étude, il importe donc de connaître le plus exactement possible les conditions expérimentales. Dans ce but, l'appareil ayant servi à réaliser nos expériences va être décrit en détails.

CHAPITRE PREMIER

Description de l'appareillage

Nous insisterons particulièrement sur les parties de l'appareil susceptibles d'influencer l'évolution de l'oxydation.

Les expériences devant être réalisées avec un gaz de composition bien définie, nous avons employé un gazomètre d'assez grande capacité (300 litres). Un compteur à gaz était disposé dans le circuit pour connaître le débit horaire du flux gazeux. La sensibilité du compteur était suffisante pour les expériences réalisées. Toutefois, dans le but de contrôler la constance du débit gazeux, on avait disposé un débitomètre dans le circuit des gaz.

L'élément principal de l'appareillage est le four chauffant. Le four électrique employé avait une longueur de 62,5 cm. L'espace central du four dans lequel était introduit le tube à réaction était limité par un tube en quartz de 23 mm. de diamètre.

La tenue thermique de ce four était assuré par un isolement convenable et par une répartition judicieuse des spires chauffantes. De cette façon, les variations de température au cours d'une même expérience n'excédaient pas 5 à 6°. D'autre part, les différences de température entre le centre du four et ses extrémités étaient très faibles.

Ce four marchait sous 220 volts; sa résistance intérieure était de 20 ohms.

Les températures des expériences ont été déterminées au moyen d'un couple thermo-électrique platine-platine-rhodié. La soudure de ce couple était placée au centre du four contre la paroi extérieure du tube à réaction.

Dans les résultats expérimentaux qui seront donnés, nous avons admis que la température régnant dans le tube à réaction était identique à celle du four chauffant. On peut, en effet, admettre que le refroidissement provoqué par l'arrivée des gaz froids est compensé par la chaleur dégagée par la réaction exothermique d'oxydation du méthane. Par contre, quand l'on établit un régime permanent d'inflammations, la température du tube à réaction ne peut être déterminée avec certitude. Dans ce cas, on se contente de noter la température à laquelle apparaît la première inflammation.

Après leur passage dans le four, les gaz traversent des condenseurs en Pyrex refroidis par la glace et l'eau. Dans ces conditions, le formol et l'eau, provenant de l'oxydation du méthane, se condensent.

Dans la dernière série d'expériences, que nous avons effectuées, les condenseurs étaient refroidis par la neige carbonique.

Les gaz débarrassés des produits condensables étaient recueillis dans un gazomètre à mercure d'une contenance de trois litres. Le faible volume de ce gazomètre permettait d'effectuer des prises d'essais à des instants déterminés et pendant des temps très courts. De cette manière, on pouvait suivre l'évolution de l'oxydation, tant au point de vue cinétique qu'au point de vue des produits résultant de la réaction.

Etat et traitement des tubes à réaction.

Par suite de l'importance de l'état de la paroi sur l'évolution de la réaction, nous allons indiquer le traitement que nous avons fait subir à tous les tubes à réaction.

Les tubes à réaction, généralement en Pyrex, sont nettoyés au mélange sulfo-chromique avant leur première utilisation. Afin d'enlever toute trace d'oxydes métalliques, les tubes sont rincés avec un courant d'eau distillée. Le tube à réaction est ensuite séché à 100°. On le laisse refroidir puis on le chauffe à la température de l'expérience proprement dite.

Malgré ces précautions, les résultats expérimentaux ne sont pas constants, mais, cependant, peu différents les uns des autres. En général, l'allure d'un même phénomène demeure identique. La reproductibilité des expériences est suffisante pour permettre une généralisation éventuelle des résultats.

Marche expérimentale.

A une température inférieure à 500°, l'oxydation du méthane reste négligeable quand la durée du traitement thermique est inférieure à la minute et que l'on opère en l'absence de catalyseur. L'étude expérimentale que nous avons réalisée commencera donc à 500° et se terminera à la température d'inflammation du mélange gazeux.

Quels que soient la température de l'expérience et le diamètre du tube à réaction, la vitesse du courant gazeux sera arbitrairement fixée à 5 cm. à la seconde.

On sait qu'en l'absence de substances sensibilisatrices, l'oxydation du méthane comporte une période d'induction qui précède le régime stable de la réaction.

La période d'induction étant transitoire, les prélève-

ments de gaz, devant servir aux analyses, seront effectués après stabilisation du phénomène d'oxydation.

Dans le cas où l'oxydation ménagée du méthane fait place à une inflammation spontanée du mélange gazeux, la flamme se propage, en général, en sens inverse de celui du flux. Afin d'établir un régime permanent d'inflammations, on a usé de l'artifice très simple suivant : un tampon d'amiante disposé dans la partie du tube à réaction extérieure au four arrêtait les flammes prenant naissance dans le four chauffant.

CHAPITRE II

Méthode d'analyse des gaz

Dans une étude dynamique, pour suivre l'oxydation, on effectue des prélèvements de gaz, puis on les analyse. Cette méthode a l'avantage de faire connaître la composition des gaz et les produits de la réaction en un instant bien déterminé.

L'ensemble des analyses de gaz ont été réalisées avec un appareil du type d'Orsat.

L'ordre d'analyse des gaz a été le suivant :

1° Gaz carbonique.
2° Oxygène.
3° Oxyde de carbone.
4° Hydrogène.
5° Hydrocarbures restant.

a) Le gaz carbonique est absorbé par une solution de potasse à 40 %. Deux passages des gaz à analyser dans le barbotteur à potasse suffisent pour absorber la totalité de l'anhydride carbonique.

b) L'oxygène est absorbé par une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium. Avec une solution récente d'hydrosulfite de sodium, une douzaine de passages des gaz dans le barbotteur sont nécessaires pour absorber la totalité de l'oxygène.

c) L'oxyde de carbone est absorbé par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal préparé suivant la méthode indiquée par Threadwell [27].

25 grammes de chlorure cuivreux
25 grammes de chlorure d'amonium
100 cm^3 d'amoniaque concentrée
50 cm^3 d'eau

Pour augmenter la durée de ce réactif, on ajoutait un tortillon de cuivre. Deux barbotteurs contiennent ce réactif. On commence par faire passer le gaz dans la solution la plus usagée. On termine en faisant barbotter les gaz par la solution neuve.

d) L'hydrogène était brûlé en faisant passer le gaz sur de l'amiante palladiée, préparée suivant la méthode également indiquée par Threadwell [28]. Le four était chauffé à une température voisine de 240°. Dans ces conditions, la totalité des hydrocarbures reste intacte. Un seul passage des gaz sur l'amiante palladiée suffit à brûler la totalité de l'hydrogène.

Les hydrocarbures, enfin, étaient dosés par combustion sur une spirale de platine portée au rouge. La contraction de volume et l'oxygène dosé ensuite permettaient d'indiquer les hydrocarbures restants (méthane — éthane) et leurs quantités respectives.

Composition du gaz naturel.

Le gaz naturel qui a fait l'objet de nos expériences est le gaz de pétrole purifié de Saint-Marcet (Haute-Garonne).

Ce gaz logé dans des bouteilles métalliques avait été dégazoliné.

C'est un gaz très riche en méthane puisqu'il ne contient pas d'homologue à l'éthane et que le pourcentage de ce dernier n'atteint pas 6 %.

La composition du gaz naturel employé est la suivante:

Gaz carbonique.	Traces
Oxygène.	»
Carbures éthyléniques.	0
Ethane.	5,9 %
Méthane.	90 %
Azote.	4 %

Ce gaz naturel, pour simplifier, sera désigné sous le simple mot de méthane.

CHAPITRE III

A) Oxydation dans un tube Pyrex de 7 mm.

L'étude de l'oxydation du méthane commence par une série d'expériences dans un tube Pyrex de 7 mm. de diamètre. Les parois de ces tubes ont une surface relativement importante par rapport au volume qu'elles délimitent; il s'ensuit que les gaz circulant dans ce tube de 7 mm. vont être rapidement chauffés à la température de l'expérience; par contre, la paroi va jouer un rôle particulièrement important dans la destruction des germes. Les développements respectifs de ces deux facteurs antagonistes détermineront, dans une large mesure, l'évolution de l'oxydation.

Caractéristiques du tube à réaction.

Le tube à réaction est un tube en Pyrex (nouvelle fabrication). L'épaisseur des parois est de 1,33 mm. Le volume de la chambre à réaction est de 25 centimètres cubes. Une tranche de 1 cm^3 du mélange réactionnel est en contact avec 5,71 cm^2 de paroi.

Conditions expérimentales.

Le mélange de méthane et d'oxygène circule dans le tube à réaction avec une vitesse linéaire de 5 cm. à la seconde. La vitesse de passage horaire sera donc de 6,930

litres. Pour assurer une bonne détermination de la température, la pince thermoélectrique était disposée dans l'espace annulaire compris entre le tube à réaction et un second tube de diamètre interne légèrement supérieur. Il a été opéré de cette manière parce que l'espace offert par le four était beaucoup trop important comparativement au diamètre du tube à réaction.

Résultats expérimentaux.

Dans les conditions expérimentales que nous avons fixées, l'oxydation reste faible jusqu'aux environs de 610°. Le pourcentage de méthane affecté par l'oxydation ne dépasse par 3 %. Les produits gazeux de l'oxydation sont : l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène; les pourcentages respectifs de ces trois gaz sont approximativement du même ordre. Il faut cependant remarquer que, dans la plus grande partie du premier domaine, le pourcentage de gaz carbonique est légèrement supérieur au pourcentage d'oxyde de carbone. Cette différence va en décroissant au fur et à mesure que la température s'élève. Le premier domaine est également caractérisé par le fait que la vitesse de réaction ne fait que doubler pour une augmentation de 120 degrés de la température de réaction.

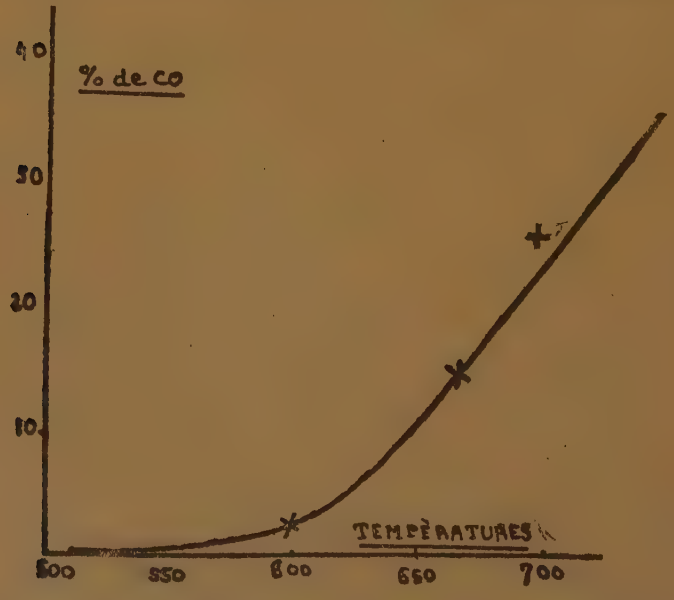
A partir de 620 degrés, la vitesse d'oxydation s'accroît plus rapidement. L'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone cessent d'être formés en proportions identiques. Le pourcentage d'oxyde de carbone s'élève rapidement ; par contre, les quantités de gaz carbonique et d'hydrogène restent faibles.

La température d'inflammation n'est pas atteinte à 740°. A cette température, la plus grande partie du méthane est oxydée et transformée en oxyde de carbone. Dans les tubes de 7 mm., on arrive donc à une oxydation

presque totale du méthane sans provoquer d'inflammation.

TABLEAU PREMIER.

Exp. N°	°/° CO2	°/° CO	°/° H2	Temp.
10	1.0	0	0.4	500°
11	1.2	0.8	0.4	550
12	2.0	3.1	0.9	600
13	3	6	1.2	620
14	3.5	15.4	4.0	665
15	6.0	27.0	8.5	690
16	9.0	36	13	740



COURBE I. — Evolution de l'oxydation dans le tube pyrex de 7 m/m.

Si l'inflammation dans ces tubes est possible, il est évident qu'à quelques degrés de la température d'inflammation l'oxydation est très importante.

B) Oxydation dans un tube en Pyrex de 10 mm.

Dans la théorie des réactions en chaînes, il a été vu que le développement de la réaction d'oxydation est favorisé par un accroissement du diamètre du récipient à réaction. Un accroissement du diamètre du tube correspond à une diminution du rôle joué par la paroi dans la destruction des germes. Une série d'expériences sera donc réalisée dans un tube de 10 mm. de diamètre. Cette étude nous permettra une utile comparaison avec l'oxydation qui se produit dans les tubes de 7 mm.

Caractéristiques du tube à réaction.

Le tube à réaction est un tube en Pyrex (nouvelle fabrication) de 10 mm. de diamètre intérieur et de 1,5 mm. d'épaisseur.

La chambre à réaction a un volume de 50 cm^3. Un centimètre cube du mélange réactionnel est en contact avec 4 cm^2 de la paroi. Comparativement aux tubes de 7 mm., la surface en contact avec l'unité de volume présente une diminution de 1,71 cm^2.

Conditions expérimentales.

La vitesse horaire de passage du flux gazeux est de 14,5 litres. La vitesse linéaire est de 5 cm. à la seconde.

La soudure de la pince thermo-électrique était placée au centre du four chauffant contre la paroi du tube à réaction.

Résultats expérimentaux.

Dans l'évolution de l'oxydation, on peut distinguer trois domaines qui se différencient par la cinétique de la réaction.

a) Le premier domaine est caractérisé par une oxydation peu importante. La vitesse d'oxydation n'est guère modifiée par des élévations de température pouvant atteindre 50°. Ce domaine s'étend jusqu'à 570°. Les pourcentages d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrogène ne dépassent pas quelques pour cent. Le pourcentage d'oxyde de carbone est cependant plus élevé que celui du gaz carbonique.

b) Le second domaine de l'oxydation s'étend longuement sur près de 100°. La limite inférieure de ce domaine se trouve vers 570°; par contre, la limite supérieure de température se situe vers 680°.

La pente de la courbe représentant les variations du pourcentage d'oxyde de carbone formé en fonction de la température est beaucoup plus élevée que dans le premier domaine. A la limite supérieure de température du second domaine, les gaz ayant réagis contiennent plus de 30 % d'oxyde de carbone. L'oxydation ménagée précédant l'inflammation est donc assez importante. Il est à noter que les pourcentages d'anhydride carbonique et d'hydrogène restent l'un et l'autre à l'ordre de quelques pour cent.

c) Dans le troisième domaine, l'oxydation ménagée fait place à l'oxydation. Dans ces conditions, la moitié seulement de l'hydrogène provenant de la molécule de méthane est brûlée. La seconde moitié se retrouve à l'état libre. Il est à remarquer que le pourcentage d'hydrogène libre est supérieur au pourcentage d'oxyde carbone.

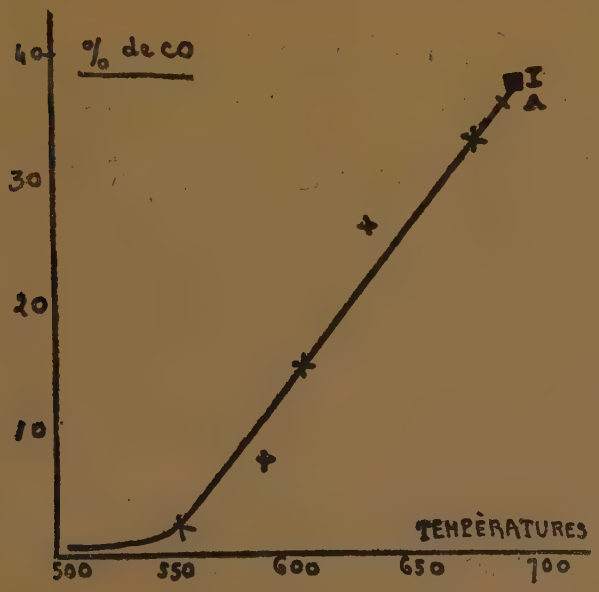
La température d'inflammation est de 690°. Dans le cas de l'inflammation, la réaction est presque totale : la

quantité d'oxygène restant à l'état non combiné ne dépasse pas 3 à 4 %.

TABLEAU II

Oxydation dans tube Pyrex de 10 mm.

Exp. N°	% CO2	% CO	% H2	Temp.
32	0.2	1.6	0.3	500°
33	0.4	2.0	0.7	550
34	1	7	3.2	585
36	1.4	15	3.4	600
35	4	26.3	5	620
31	7.4	33.6	4.25	665
34	9	37.6	42.9	690



Courbe II. — Evolution de l'oxydation dans le tube pyrex de 10 m/m.

C) Oxydation dans un tube de quartz de 9,5 mm.

Les séries d'expériences qui précèdent avaient pour but essentiel de déterminer l'influence de la surface de la paroi sur un volume déterminé du mélange réactionnel. Quel que soit le diamètre du tube à réaction, la paroi était en pyrex. Il nous est apparu intéressant de déterminer dans quelle mesure la nature chimique du tube à réaction influait sur l'évolution de la réaction.

La partie superficielle de la paroi est le siège d'une réaction en phase hétérogène. De plus, les centres propagateurs peuvent prendre naissance, ou être détruits, à la surface des tubes. Ces diverses observations nous ont amené à réaliser une série d'expériences dans un tube de quartz de dimensions approximativement identiques à celles d'un tube en Pyrex, dans lequel l'évolution de l'oxydation du méthane a déjà été étudié.

Conditions expérimentales.

Le tube à réaction est un tube de quartz dévitrifié. La surface présentée par ce tube au flux gazeux est, de ce fait, moins régulière que celle des tubes en pyrex.

Le diamètre interne de ce tube est de 9,5 mm. Son épaisseur de 1,45 mm. La chambre à réaction a un volume de 44,3 cm^3.

La vitesse linéaire du courant gazeux est identique à celle des expériences réalisées dans les tubes pyrex, c'est-à-dire 5 cm. à la seconde. Cette vitesse correspond à une durée de chauffage de 12,5 secondes.

Résultats expérimentaux.

Dans les conditions expérimentales que nous venons de fixer, une oxydation appréciable commence vers 500°.

Dans le premier domaine, l'oxydation se développe très

lentement. Elle demeure faible. L'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique sont en quantités équivalentes. Dans un intervalle thermique atteignant 150° la vitesse de réaction reste remarquablement peu élevée.

Le second domaine de l'oxydation commence vers 650° pour se terminer aux environs de 720°.

L'accélération de la vitesse d'oxydation devient assez importante dans le second domaine. La pente de la courbe représentant les variations du pourcentage d'oxyde de carbone formé, en fonction de la température, est nettement supérieure à la pente correspondante du premier domaine.

A la limite supérieure de ce domaine, l'oxydation affecte une partie importante du méthane puisque les gaz résiduels contiennent 33 % d'oxyde de carbone et 9 % de gaz carbonique.

La quantité d'hydrogène libre augmente assez rapidement à partir de 690°. A quelques degrés de la température d'inflammation, le pourcentage d'hydrogène atteint 9 %. Une augmentation brusque du pourcentage d'hydrogène était apparue, à cette même température, dans les tubes de 7 mm.

Le troisième domaine est caractérisée par l'inflammation. La température de la première inflammation est de 725°. Le régime d'inflammation n'est pas très stable. Les intervalles séparant deux inflammations sont assez irréguliers. On a noté par exemple :

5 sec. 2 sec. 5 sec. 12 sec. 2 sec. 5 sec. 20 sec.

De ce fait, il y aura superposition du phénomène d'inflammation et du phénomène de l'oxydation ménagée.

Le pourcentage d'hydrogène libre variera donc d'une expérience à l'autre. En général, celui-ci ne dépassera pas 33 %, ce qui est nettement inférieur au pourcentage d'hydrogène trouvé dans les mêmes conditions, dans un tube en Pyrex de diamètre sensiblement égal.

TABLEAU III

Oxydation dans un tube de quartz de 9,5 mm.

Ex. N°	% CO2	% CO2	% H2	Temp.
20	0.2	tr.	tr.	500°
21	0.4	0.5	0.5	550
22	1.2	1.0	0.9	600
23	1.3	1.1	1.2	625
24	1.5	4.6	1.2	650
25	2	10	2.1	670
26	7	29	8	690
27	8.4	33	9	700
28	8.8	35.4	31	725

D) Oxydation dans tube en Pyrex de 12 mm.

Les séries d'expériences réalisées dans les tubes de 7 mm., et les tubes de 10 mm. ont montré que l'oxydation ménagée se développe mieux dans ces derniers.

Il est à se demander si une nouvelle augmentation du diamètre du tube favorisera encore l'évolution de l'oxydation. Il faut, en effet, considérer qu'un même volume de gaz logé dans des tubes de dimensions variables est en contact avec une surface de paroi d'autant plus grande que le diamètre est plus petit. La conductibilité des gaz n'étant pas excellente, dans un gros tube, la totalité du mélange gazeux réactionnel peut de ce fait ne pas être portée à la température expérimentale. Une nouvelle série d'expériences sera donc effectuée dans un tube à réaction de 12 mm.

Conditions expérimentales.

Le tube en Pyrex avait les caractéristiques suivantes :

Diamètres interne.	12 mm.
Epaisseur des parois.	17 mm.
Long. soumise au chauffage. . .	630 mm.

Le volume de la chambre à réaction était de 71 cm^3. L'unité de volume du mélange réactionnel était en contact avec 3,2 cm^2 de paroi.

La vitesse linéaire du courant gazeux dans le tube à réaction était de 5 cm. à la seconde; ce qui correspond à un débit horaire de 20,5 litres pour une durée de chauffage de 12,5 secondes.

Résultats expérimentaux.

En prenant pour base de l'évolution de l'oxydation les variations du pourcentage d'oxyde de carbone formé, on distingue, à nouveau, trois domaines :

a) Le premier domaine de l'oxydation s'étend jusqu'à 580 degrés. Dans ce domaine, l'oxydation reste faible. La vitesse de réaction demeure sensiblement constante.

L'hydrogène, l'anhydride carbonique et l'oxyde de carbone se trouvent en faibles quantités dans les gaz ayant réagi : leurs pourcentages respectifs ne dépassent pas 2 à 3 %.

b) Le second domaine de l'oxydation a une étendue thermique assez restreinte; en effet, il s'étend seulement sur une trentaine de degrés, c'est-à-dire entre 590° et 615°. La caractéristique principale de ce domaine réside en une augmentation rapide de la vitesse d'oxydation en fonction de la température.

La brièveté de ce domaine ne permet cependant pas un développement considérable de l'oxydation ménagée. A quelques degrés de la température d'inflammation, les

gaz venant de réagir contiennent seulement 16 % d'oxyde de carbone. Il y a là, un maximum d'oxydation ménagée pour les tubes de 12 mm. à quelques degrés de la température d'inflammation.

Dans le second domaine de l'oxydation, la plus grande partie de l'hydrogène de la molécule de méthane est transformée en eau. Le pourcentage d'anhydride carbonique est faible.

c) Le troisième domaine est caractérisé par l'inflammation, dans le tube, du mélange de méthane et d'oxygène. Dans les tubes de 12 mm., la température d'inflammation se situe aux environs de 615°. La flamme, qui est bleuâtre, se propage en sens inverse du flux gazeux.

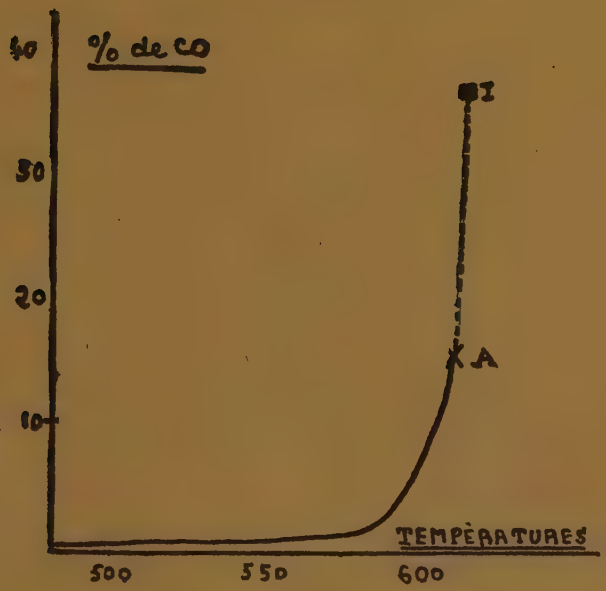
Le régime d'inflammation qui s'établit dans le tube à réaction est relativement régulier; il s'ensuit que la réaction d'oxydation est presque totale et que les quantités d'oxygène que l'on retrouve, à l'état libre, sont faibles.

En limitant le parcours de la flamme, en déterminant les intervalles de temps séparant deux inflammations et en connaissant la vitesse du flux gazeux, on a pu préciser que l'inflammation se produit une vingtaine de centimètres à l'intérieur du four.

TABLEAU IV

Oxydation dans tube Pyrex de 12 mm.

Ex.	% CO2	% CO	% H2	Tempér.
40	0.2	0.6	0.3	500°
41	0.5	0.5	0.3	560
42	1	2.3	1.2	590
43	1	10	1.2	605
44	1	16	3.7	610
45	7·4	37.4	43	615



COURBE. IV — Evolution de l'oxydation daus le tube pyrex de 12 m/m.

E) OXYDATION DANS UN TUBE DE 17,5 MM.

Au fur et à mesure que le diamètre du tube à réaction augmente, on constate que l'importance relative des divers domaines varie. Nous avons déjà observé que, dans les tubes de 12 mm., l'étendue thermique du second domaine se réduit à une trentaine de degrés. Il nous est apparu intéressant d'étudier l'évolution de ce domaine dans un tube de 17,5 mm.

Conditions expérimentales.

Le tube en Pyrex qui a été employé pour cette série d'expériences avait les caractéristiques suivantes :

Diamètre interne.	17,5 mm.
Epaisseur.	1 mm.
Longueur du tube soumise au chauffage.	630 mm.

Le volume de la chambre à réaction était de 151,2 cm^3. Un centimètre cube du mélange réactionnel était en contact avec 2,28 cm^2 de paroi.

La vitesse linéaire du courant gazeux était de 5 cm. à la seconde, ce qui correspond à une durée de chauffage de 12,5 secondes. Le débit volumétrique des gaz était, par suite, de 43,6 litres à l'heure.

Résultats expérimentaux.

L'étude thermique de l'oxydation a commencé à 500 degrés et a été poursuivie jusqu'à la température d'inflammation du mélange gazeux.

Le premier domaine de l'oxydation a pour limite supérieure 580°. Dans ce domaine, les pourcentages de gaz carbonique, d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont faibles et du même ordre. Cependant, le pourcentage d'anhydride carbonique est nettement inférieur à 1 %.

Le second domaine de l'oxydation que nous avions observé dans les tubes de diamètres inférieurs ne se retrouve pas quand l'oxydation a lieu dans les tubes à réaction de 17,5 mm. A 590°, on passe directement, du premier domaine, à l'inflammation thermique.

Une oxydation très faible fait donc place presque subitement au phénomène d'inflammation. Le second domaine, qui est caractérisé habituellement par une vitesse de réaction importante, est donc inexistant ou tout au moins très peu étendu dans les conditions expérimentales indiquées.

A la température minima d'inflammabilité, le régime des inflammations n'est pas stable. Les intervalles de temps séparant deux inflammations sont assez irréguliers.

Pour obtenir un régime normal, il faut amener la température du tube à réaction vers 640°, soit une cinquantaine de degrés au-dessus de la première inflammation. Il

faut toutefois souligner qu'à 590° les inflammations n'ont pas un caractère accidentel.

En étudiant l'évolution de l'oxydation très près des conditions d'inflammation, on constate que les pourcentages respectifs d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique ne dépassent pas 2 à 3 %. Par contre, le pourcentage de formol semble plus important que dans les séries d'expériences qui ont précédé. On sait que la présence de la fonction aldéhydique abaisse la température d'inflammation des mélanges gazeux combustibles. La présence d'une plus grande quantité de formol dans les tubes de 17,5 mm. pourrait expliquer une température d'inflammation aussi basse.

En conclusion, l'évolution de l'oxydation dans les tubes de 17,5 mm. est caractérisée :

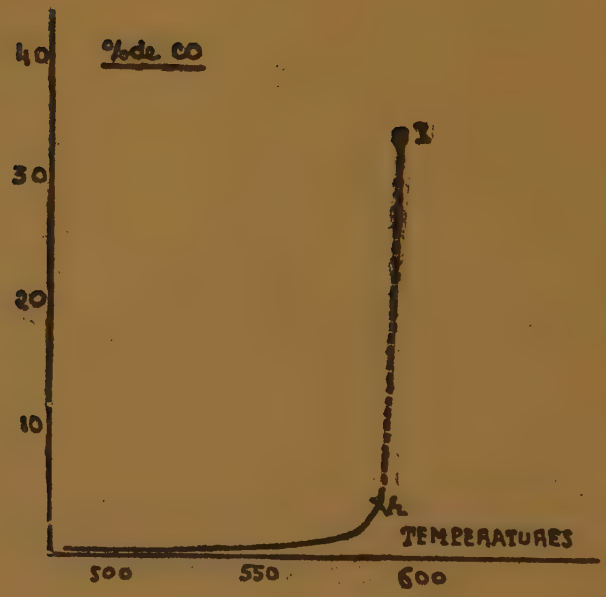
1° Par l'absence d'un domaine thermique appréciable, dans lequel se produit une oxydation ménagée importante;

2° Par des températures d'inflammation peu élevées.

TABLEAU V

Oxydation dans un tube de 17,5 mm.

Exp.	% CO2	% CO	% H2	Temp.
50	0.4	2.0	0.8	560°
51	0.3	2.0	0.7	585
52	9.0	34.6	42.46	590



Courbe V. — Evolution de l'oxydation dans le tube de pyrex de 17 m/m 5.

TROISIEME PARTIE

Etude comparative des résultats

CHAPITRE PREMIER

Etude générale de l'évolution de l'oxydation

Nous nous proposons de rassembler les résultats expérimentaux en vue de tirer les conclusions générales. Nous étudierons successivement le rôle joué par chacun des facteurs principaux.

En premier lieu, nous allons examiner l'évolution de l'oxydation en fonction de la température et du diamètre des tubes à réaction.

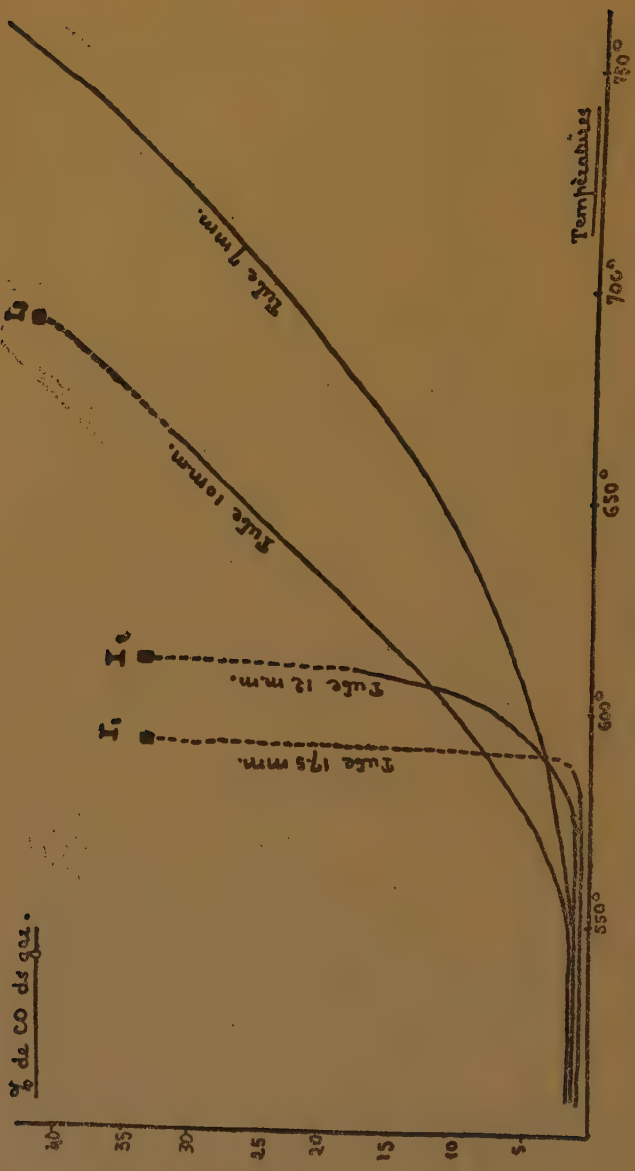
Etude générale des divers domaines.

Dans le cas le plus général, la pente de la courbe représentant les variations du pourcentage d'oxyde de carbone formé en fonction de la température amène à distinguer trois domaines dans l'évolution de l'oxydation :

1° Dans le premier domaine, l'oxydation est faible et dépend, dans une faible mesure, de la température;

2° Dans le second domaine, la vitesse d'oxydation croît rapidement avec la température. Elle affecte une quantité notable de méthane;

3° Le troisième domaine est celui de l'inflammation thermique spontanée.



COURBE VI. — Evolution de l'oxydation dans les tubes de différents diamètres.

- - - - évolution non observable.

I ■ température inflammation.

A) Etude du premier domaine de l'oxydation.

Quel que soit le diamètre du tube à réaction, l'oxydation est très faible dans le premier domaine. Elle est cependant facilement observable et non négligeable.

Dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, la limite inférieure de température du premier domaine est situé aux environs de 450°. Il est certain qu'une plus grande durée du traitement thermique abaisserait cette température limite. Il existe néanmoins une température minima pour laquelle la totalité du méthane reste inaltérée quelle que soit la durée de chauffage.

La réaction a principalement lieu dans les couches d'adsorption de la paroi, c'est-à-dire, en phase hétérogène. Les principaux produits de la réaction sont : le gaz carbonique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène. Les pourcentages respectifs de ces produits sont approximativement du même ordre et ne dépassent pas, en général, 3 %. On remarque, cependant, que le pourcentage d'anhydride carbonique est d'autant plus élevé que le diamètre du tube à réaction est plus petit.

Dans ce premier domaine, la vitesse de réaction est faible et varie très peu avec la température. Les variations de températures allant de 50 à 100° modifient relativement peu la vitesse d'oxydation.

La température maxima du premier domaine est à quelques degrés près indépendante du diamètre du tube à réaction

Cette température est comprise entre 590-600°.

Tube de 7 mm.	610°
Tube de 10 mm.	580°
Tube de 12 mm.	590°
Tube de 17,5 mm.	585°

La nature de la paroi paraît influer dans une assez large mesure sur les limites thermiques du premier domaine. En effet, dans un tube quartz de 9,5 mm., la limite supérieure du premier domaine est portée à 650°, soit 50° au-dessus de la température observée dans un tube de Pyrex. La paroi de verre paraît donc avoir une action promotrice sur le développement de la réaction d'oxydation.

Etude du second domaine.

Le second domaine de l'oxydation est caractérisé par le fait qu'une faible augmentation de la température provoque une accélération notable de la vitesse de réaction. La pente de la courbe représentant les variations du pourcentage d'oxyde de carbone formé en fonction de la température, est plus grande que celle qui correspond au premier domaine.

L'oxyde de carbone est le principal produit de la réaction. Les quantités d'anhydride carbonique et d'hydrogène sont, au contraire, faibles et leur progression est identique à celle que l'on observe dans le premier domaine. Il est à remarquer que de 720 à 750° le pourcentage d'hydrogène croît rapidement. A ces températures, une réaction secondaire libérant de l'hydrogène doit rentrer en jeu. Le pourcentage d'hydrogène libre augmente fortement aux températures encore plus élevées.

L'étude du second domaine va nous montrer que la limite optima de température varie notablement en fonction du diamètre du tube à réaction.

Dans les tubes de 7 mm., le second domaine s'étend de 620° à une température supérieure à 750°. A cette dernière température, l'inflammation n'a pas encore lieu. Il se produit seulement une oxydation ménagée importante affectant une quantité notable de méthane. L'étendue thermique de ce domaine dépasse donc 150°.

Dans les tubes de 10 mm., la limite supérieure de température du second stade de l'oxydation se trouve vers 680° ; ce domaine se développe donc sur une centaine de degrés. Comparativement à la température maxima observée dans les tubes de 7 mm., il y a un abaissement minimum de 80 à 100°.

Cette diminution s'accentue encore pour les tubes de 12 mm. Pour cette dimension, en effet, l'étendue thermique du second domaine se réduit à une trentaine de degrés puisqu'il prend fin vers 610°. La température maxima de ce domaine est donc inférieure d'une soixantaine de degrés à la température correspondante observée dans les tubes de 10 mm. Comparativement aux tubes de 7 mm. de diamètre, l'abaissement dépasse 140°.

Il est à remarquer le rapide développement de la réaction : en l'espace de 30° on passe de 2 à 3 % d'oxyde de carbone à 16 %, puis à l'inflammation.

Pour les tubes de 17,5 mm., le second domaine de l'oxydation est difficilement observable dans les conditions expérimentales que nous avons fixées. Il n'a pas été possible en effet de préciser une zone de température pour laquelle l'oxydation ménagée affecte une quantité notable de méthane.

En définitive, le second domaine de l'oxydation présente les caractéristiques suivantes :

1° Le principal produit de la réaction est l'oxyde de carbone;

2° Une faible élévation de température provoque une accélération notable de la vitesse de réaction;

3° La limite supérieure de température est d'autant plus élevée que le diamètre du tube à réaction est plus faible;

4° L'étendue thermique du second domaine dépend essentiellement des dimensions du tube. L'échelle de température sur laquelle s'étend ce domaine est d'autant plus

faible que le diamètre du tube à réaction est plus grand. A partir d'un certain diamètre le second domaine est pratiquement inexistant. On passe, sans transition appréciable, de l'oxydation ménagée à l'inflammation.

Etude de l'oxydation précédant l'inflammation.

Les considérations qui ont été faites dans l'étude du second domaine nous amènent à envisager d'une façon toute particulière l'oxydation qui précède l'inflammation.

L'expérience montre qu'en opérant assez près des conditions d'inflammabilité, l'oxydation ménagée diffère sensiblement suivant le diamètre du tube à réaction.

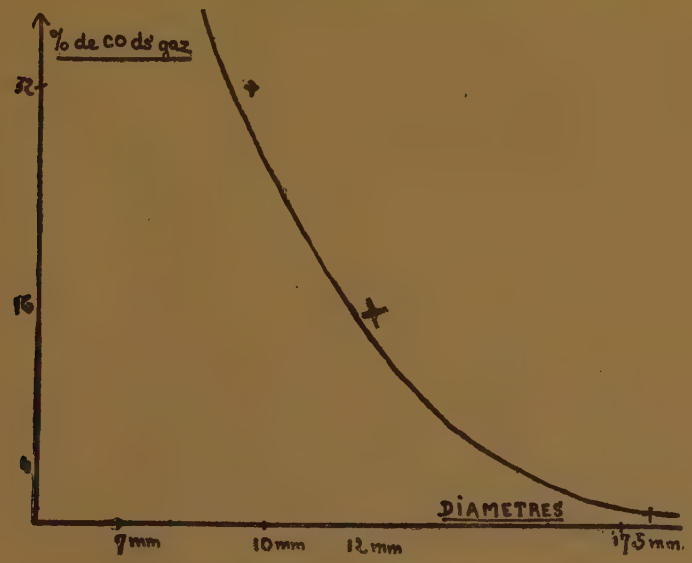
Dans les conditions expérimentales déjà données, à 5° environ de la température d'inflammation, en faisant varier le diamètre du tube à réaction, on a obtenu les résultats suivants :

Diamètre du tube	Oxydation ménagée maximum observée
7 m/m	plus de 33 % de CO
10 —	32 — de CO
12 —	16 —
17, 5	2 —

Ce tableau et la courbe correspondante permettent de conclure que l'oxydation ménagée, qui précède de peu l'inflammation, est d'autant plus faible que le diamètre du tube à réaction est plus grand.

On remarquera que dans les tubes de 17,5 mm. le pourcentage d'oxyde de carbone ne dépasse pas 2 à 3 %. Ce chiffre étant particulièrement faible l'on s'est demandé s'il n'y avait pas dilution de gaz oxydés par les gaz n'ayant pas réagis. Cette dilution pouvant se faire, en particulier, lors de la prise d'essai. On a donc effectué des prises de gaz de très faible volume et le plus près possible de la

première inflammation. Le pourcentage d'oxyde de carbone n'a pas été trouvé supérieur à 3 %. Il y a donc tout lieu de penser que la réaction passe directement de l'oxydation ménagée au régime d'inflammation, ou tout au moins que la période de transition est très courte.



Courbe VII. — Oxydation ménagée précédant de peu l'inflammation.

B) Etude du troisième domaine.

Le troisième domaine est celui de l'inflammation spontanée du mélange de méthane et d'oxygène.

Le passage de l'oxydation ménagée au phénomène d'inflammation thermique ne peut être totalement expliqué par une élévation brusque de la température dûe au caractère exothermique de la réaction qui précède l'inflammation.

En effet, si le facteur thermique était seul déterminant, l'inflammation devrait se produire d'autant plus facilement que l'oxydation qui précède l'inflammation est plus

importante; or, à quelques degrés de la température d'inflammation, l'oxydation ménagée dépend, dans une large mesure, du diamètre du tube à réaction. Il en résulte que, parallèlement au côté thermique, il intervient d'autres facteurs aussi importants.

Comparons l'évolution de l'oxydation dans les tubes de 10 mm. à celle que l'on observe dans les tubes de 12 mm. de diamètre.

On a ainsi les résultats expérimentaux suivants :

Températures	Tube de 7 m/m	Tube de 12 m/m
585	7 % de CO	2 % de CO
600	15 —	6 —
605	17 —	10 —

Dans l'intervalle de température considéré, ces deux séries d'expériences ne présentent pas de différences essentielles. L'oxydation qui a lieu dans les tubes de 10 mm. est cependant légèrement supérieure. Dans ces tubes, l'inflammation devrait donc se produire à une température légèrement inférieure à celle que l'on observe dans les tubes de 12 mm. de diamètre.

Ces considérations ne sont pas vérifiées par l'expérience. L'inflammation se produit à 690° dans les tubes de 10 mm. et à 615° dans les tubes de 12 mm. Il y a donc une différence de 75° dans les températures d'inflammation.

Cette variation des températures d'inflammation ne constituant pas un cas particulier mais un phénomène général nous allons étudier l'évolution des températures d'inflammation en fonction du diamètre du tube à réaction.

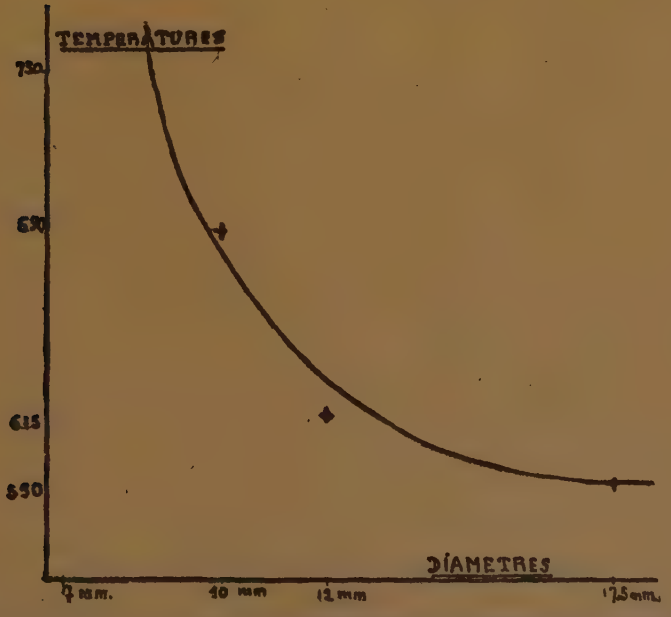
Variations des températures d'inflammation.

Nous venons de montrer que les températures d'inflammation peuvent être notablement différentes dans deux tubes dans lesquels l'oxydation est approximativement du

même ordre. D'autre part, on a également montré que l'oxydation qui précède l'inflammation est d'autant plus faible que le diamètre du tube à réaction est plus grand. Nous allons compléter ces observations par l'étude des variations des températures d'inflammation d'un mélange gazeux, circulant avec une vitesse linéaire déterminée.

L'expérience nous a montré que la température d'inflammation du mélange gazeux étudié variait avec les dimensions du tube à réaction. Les différences maximum que nous avons observées atteignent 120° et même 150°. Les températures d'inflammation obtenues en faisant varier le diamètre du tube à réaction sont les suivantes :

Diamètre	Température inflammation
7 m/m	supérieure à 750°
10 —	égale à 690
12 —	— à 615
17,5 —	— à 590



Courbe VIII. — Variation des températures d'inflammation en fonction du diamètre des tubes.

Ces résultats expérimentaux montrent qu'au fur et à mesure que le diamètre du tube à réaction croît, la température d'inflammation décroît. Il est à remarquer, cependant, que les diminutions vont en s'atténuant. Il y a donc un minimum qui, dans les conditions expérimentales indiquées se situe vers les 590 degrés.

On pourrait interpréter partiellement ces diverses observations en faisant intervenir la propagation des filets gazeux qui est évidemment variable avec les dimensions du tube à réaction, Afin de se rendre compte du rôle joué par ces facteurs, on a réalisé une série d'expériences dans lesquelles on a fait varier la vitesse du courant gazeux.

L'expérience montre qu'en modifiant sensiblement la vitesse linéaire du gaz, la température d'inflammation reste stable, à 20 degrés près. Des variations plus considérables se produisant seulement pour des augmentations ou des diminutions importantes de la vitesse du flux gazeux.

Ainsi, dans un tube de 16 mm., la température d'inflammation varie d'une vingtaine de degrés lorsque la vitesse linéaire passe de 3 cm. à 6 cm. à la seconde.

Il s'ensuit que les variations des températures d'inflammation, en fonction des diamètres des tubes, ne peuvent être attribuées aux modifications apportées à la propagation des filets gazeux par les dimensions du tube à réaction.

En se bornant à des considérations thermodynamiques les variations des températures d'inflammation paraissent difficilement explicables. Il faut donc faire intervenir un nouveau facteur dont l'action est liée à la fois aux conditions thermiques et aux dimensions du tube à réaction.

Influence des conditions thermiques.

L'étude du second domaine a montré que sa température minima est constante pour une paroi déterminée.

Pour les tubes de pyrex, cette température se situe autour de 580°. Quand le second domaine n'est pas expérimentalement observable, l'inflammation a lieu également lieu aux environs de 590°. Il faut donc conclure qu'à cette température un nouveau développement de la réaction d'oxydation rentre en jeu. Suivant les dimensions du tube, on constatera soit une inflammation, soit une accélération de la réaction.

Influence de la paroi.

Le rôle d'inhibiteur joué par la paroi diminue au fur et à mesure que le diamètre du tube à réaction augmente. Il s'ensuit que l'étendue thermique du second domaine sera d'autant plus réduite que le diamètre du tube à réaction sera plus grand. Les résultats expérimentaux que nous venons de rassembler paraissent confirmer cette conception.

De même, quand l'inflammation apparaît dans un tube à réaction sans qu'il y ait eu auparavant un domaine d'oxydation ménagée importante, on doit admettre que l'action inhibitrice de la paroi n'est pas suffisante pour freiner à son premier stade l'évolution du phénomène.

CHAPITRE II

Influence des substances sensibilisatrices sur l'oxydation

L'évolution de quelques réactions en chaînes peut être modifiée par de faibles quantités de certaines substances. C'est le cas de la réaction d'oxydation du méthane.

Bone et Allum [29] ont étudié l'influence des substances sensibilisatrices sur l'oxydation du méthane. En présence d'alcool méthylique, de formol ou de vapeurs nitreuses, l'évolution du mélange $CH_4 + 2\ O_2$, chauffé à 447°, ne présente pas de période d'induction.

Dans notre étude expérimentale, nous avons constaté que la présence des substances sensibilisatrices provoque des variations importantes dans les températures d'inflammation. Comme les températures d'inflammation dépendent également des dimensions des tubes, nous avons réalisé des séries d'expérience en faisant varier le diamètre des tubes à réaction.

Détails expérimentaux.

Nous avons étudié l'action des substances suivantes sur l'oxydation du méthane :

Alcool méthylique, alcool éthylique, acide acétique, acide chlorhydrique, acide nitrique, benzonitrile.

Quel que soit le diamètre des tubes à réaction, la vitesse linéaire des gaz était constante.

Pour introduire les substances sensibilisatrices en faibles quantités dans le mélange gazeux, nous avons opéré de la façon suivante :

On faisait barbotter le mélange de méthane et d'oxygène dans la substance dont on étudiait l'action. Le pourcentage entraîné correspondait à la tension de vapeur de ce corps dans le mélange réactionnel.

Les diamètres des tubes dans lesquels on a réalisé cette étude expérimentale sont les suivants :

7 mm. 10 mm. 16 mm.

Action de l'alcool éthylique.

L'alcool éthylique dans lequel barbottait le méthane était de l'alcool à 70°. La température ambiante était de 18 degrés.

Les températures d'inflammation obtenues pour les différents tubes sont les suivantes :

Tube de 7 mm.	700°
Tube de 10 mm.	570°
Tube de 16 mm.	570°

Il est à remarquer qu'en l'absence de substances sensibilisatrices, il n'avait pas été possible de provoquer une inflammation thermique dans les tubes de 7 mm., même en chauffant à 750°. On voit donc que de faibles quantités d'alcool éthylique peuvent rendre possible l'inflammation dans des conditions expérimentales dans lesquelles elle ne l'est généralement pas.

Pour les tubes de 10 mm. de diamètre, la présence d'alcool éthylique provoque une diminution de 120° de la température d'inflammation.

Par contre, l'abaissement n'excède pas une vingtaine de degrés dans le cas des tubes de 16 mm. de diamètre.

Influence de l'alcool méthylique

L'alcool méthylique, terme intermédiaire présumé de l'oxydation du méthane, a une influence sensibilisatrice importante sur l'évolution de la réaction d'oxydation.

On a constaté, en premier lieu, que la vitesse de propagation de la flamme est supérieure à celle que l'on observe en l'absence de substance sensibilisatrice.

Quant au phénomène d'inflammation thermique, il a lieu quel que soit le diamètre du tube à réaction à la température de 570°.

Dans le cas des tubes de 7 mm., l'abaissement de la température d'inflammation est donc supérieur à 180°.

Pour les tubes de 12 mm. de diamètre, la température d'inflammation est ramenée à 120° au-dessous. L'abaissement le plus faible est constaté pour des tubes de 16 mm. Il n'atteint pas 30°.

Influences de substances diverses.

L'acide acétique et benzonitrile n'a aucune action appréciable sur l'évolution de l'oxydation du méthane.

Influence de l'acide nitrique.

Les oxydes d'azote ont une action particulièrement importante sur le développement de l'oxydation du méthane.

De nombreux auteurs ont déjà étudié l'influence catalytique des oxydes d'azote sur l'évolution de l'oxydation du méthane. Carlisle, Bibb et H. Lucas, en particulier, ont conclu à la supériorité de ce catalyseur sur les catalyseurs solides. Il nous est donc paru intéressant d'étudier les perturbations apportées dans les températures d'inflammation par la présence des oxydes d'azote.

Pour introduire les oxydes d'azote dans le gaz réactionnel, nous faisions barbotter le mélange de méthane et d'oxygène dans l'acide nitrique.

Avec l'acide nitrique fumant, il se produit une violente explosion quand la température du tube à réaction atteint 400°. Contrairement à ce qui se passe ordinairement, le phénomène se propage dans les deux sens. L'explosion se produit également dans les condenseurs.

Avec l'acide nitrique concentré, il n'y a plus d'explosion, mais inflammation thermique. En régime stable, la flamme se propage en sens inverse de celui du flux gazeux. Il est à remarquer que la vitesse de propagation est fortement accélérée par la présence des oxydes d'azote.

Dans les tubes de 7 mm. de diamètre, l'inflammation du mélange se produit à 610°.

L'abaissement de la température d'inflammation est donc considérable puisqu'il est supérieur à 150°.

Dans les tubes à réaction de 10 mm. et 16 mm., l'inflammation thermique se produit, dans les deux cas, à 570°.

Conclusions générales

sur l'influence des substances sensibilisatrices.

L'ensemble des expériences réalisées en présence des substances sensibilisatrices amène les observations suivantes :

En général, la présence des substances sensibilisatrices provoque un net accroissement de la vitesse de propagation des flammes. Cet accroissement ne peut être attribué à une meilleure conductibilité thermique du mélange réactionnel.

Les substances sensibilisatrices provoquent également des abaissements parfois considérables des températures d'inflammation. Le diamètre des tubes à réaction déter-

mine dans une large mesure l'importance de cet abaissement.

L'abaissement de la température d'inflammation est d'autant plus important que le diamètre du tube à réaction est plus petit.

La diminution de la température d'inflammation dépasse 120° pour les tubes de 7 mm. Par contre, dans le cas des tubes à réaction de 16 mm., la température d'inflammation n'est abaissée que d'une trentaine de degrés par rapport à la température d'inflammation en l'absence de substances sensibilisatrices.

En présence de substances sensibilisatrices, la température d'inflammation varie donc très peu en fonction du diamètre des tubes à réaction. Le phénomène d'inflammation se stabilise autour de 590°.

En outre, la présence de substances sensibilisatrices provoque la disparition du second domaine de l'oxydation. On n'observe pas dans les tubes de 10 mm., par exemple, une oxydation ménagée comparable à celle qui se produit dans le même tube en l'absence de substances sensibilisatrices. Il n'y a donc, à aucun moment, inhibition de l'inflammation.

CHAPITRE III

Oxydation du méthane en présence de gaz ammoniac

L'oxydation du méthane en présence de gaz ammoniac se complique par le fait que les produits directs de l'oxydation sont susceptibles de réagir avec l'ammoniac.

L'anhydride carbonique, en effet, a tendance a s'unir avec le gaz ammoniac pour donner des carbonates. A 400° l'oxyde de carbone et l'ammoniac peuvent s'unir pour former de l'acide cyanhydrique. A 600° il y a également formation de cyanure d'ammonium.

En présence de catalyseurs, ces réactions sont accélérées. Ainsi, Mailhe et Godon [30] ont constaté que la formation d'acide cyanhydrique, à partir de l'oxyde de carbone et de l'ammoniac, était favorisée par la présence de thorine. L'oxydation du méthane donnant de l'oxyde de carbone à l'état naissant, celui-ci réagira assez facilement avec l'ammoniac.

Carlisle et Macallum [31] ont mélangé l'ammoniac avec deux fois au moins la quantité de méthane nécessaire pour transformer la totalité de NH_3 en acide cyanhydrique. Le mélange gazeux ainsi obtenu était chauffé à haute température. Ces auteurs obtenaient ainsi l'acide cyanhydrique avec un assez bon rendement.

Andrussow [32] a étudié à son tour l'action de l'oxygène sur le mélange de méthane et d'ammoniac à la tem-

pérature de 1000° D'après l'auteur, la réaction, qui serait exothermique, s'équilibrerait ainsi :

$$2\ NH_3 + 3O_2 + 2\ CH_4 \longrightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O + Q$$

Pour que la réaction s'effectue avec un bon rendement, il faut que le mélange soumis au traitement thermique ait la composition indiquée par l'équation chimique.

Nous avons repris cette réaction en nous plaçant dans de telles conditions que l'oxydation du méthane soit réalisée par inflammation et non par une oxydation ménagée.

Nous avons fait des observations sur les perturbations apportées par la présence de gaz ammoniac dans le phénomène d'inflammation du méthane et étudié les produits de la réaction.

Appareillage.

L'appareil utilisé dans cette série d'expérience est identique à celui que l'on a précédemment décrit. Cependant, dans le but de régler convenablement l'arrivée du gaz ammoniac, on a ajouté un second débitomètre. De plus, pour mieux mélanger l'ammoniac avec le méthane et l'oxygène, on avait disposé un flacon mélangeur à l'entrée du four.

Suivant le but recherché, on refroidira les condenseurs, soit par la glace et l'eau, soit par la neige carbonique.

Dans toutes les expériences que nous allons décrire, nous avons employé un tube à réaction de 17,5 mm. de diamètre.

Etude de l'oxydation en présence de gaz ammoniac.

Le mélange de méthane, d'oxygène et d'ammoniac est soumis à une température telle qu'il y ait inflammation. Dans les conditions expérimentales données, cette température est voisine de 600 degrés.

La température d'inflammation ne subit pas de modifications importantes en présence de 10 à 15 % de gaz ammoniac. Par contre, la vitesse propagation de la flamme est différente de celle que l'on observe en l'absence de gaz ammoniac. Elle est beaucoup plus faible.

Il a été vu que les substances sensibilisatrices provoquaient une augmentation notable de la vitesse de propagation des flammes. Les oxydes d'azote, en particulier, accélèrent notablement la vitesse des flammes. Au contraire, en présence d'ammoniac, la flamme se propage moins rapidement. En réglant convenablement l'arrivée du gaz ammoniac, la flamme peut cesser de se propager dès qu'elle n'est plus soumise à l'action thermique du four. Ce phénomène peut être dû à l'action inhibitrice de l'ammoniac ou au caractère endothermique d'une réaction.

Dans les conditions expérimentales que nous venons de donner, l'analyse des gaz ayant réagi, indique une très forte proportion d'hydrogène. Cet hydrogène libre provient des molécules de méthane et d'ammoniac. On ne caractérise pas des oxydes d'azote.

Le gaz carbonique formé lors de l'oxydation du méthane ne se retrouve pas à l'analyse des gaz, car il s'est combiné avec l'ammoniac.

Les produits les plus intéressants de cette réaction sont l'acide cyanhydrique et le cyanhure d'ammonium.

Ces deux produits sont dissous dans une solution fortement ammoniacale. Cette solution, qui a été condensée dans des récipients refroidis à zéro degré, est jaune. Elle possède l'odeur caractéristique de l'acide cyanhydrique. Laissée au repos pendant quelques jours, elle brûnit et dépose très lentement une poudre noire très fine.

A l'analyse, cette poudre se révèle très riche en azote. Elle est faiblement soluble dans les acides en donnant une solution rouge. Ce produit semble résulter de la polymérisation de l'acide cyanhydrique.

Lors de l'oxydation du méthane en présence de gaz ammoniac, il ne se forme pas de cyanogène.

Obtention de l'acide azulmique.

Dans les expériences précédentes, les gaz, après leur passage dans le four à réaction, traversaient les condenseurs refroidis à zéro degré. Le liquide condensé obtenu était fortement ammoniacal et la transformation de l'acide cyanhydrique durait une quinzaine de jours au moins. Par contre, si l'on refroidit les gaz par la neige carbonique la transformation des produits condensés en une masse noirâtre que nous identifierons avec l'acide azulmique est beaucoup plus rapide.

Nous avons opéré de la façon suivante :

L'opération d'oxydation du méthane terminée, on laisse progressivement réchauffer les produits condensés. Le gaz ammoniac qui s'était liquéfié part en premier lieu. A la température de la glace fondante, le condenseur contient un liquide fortement ammoniacal et des cristaux blancs qui jaunissent très rapidement. Moins de vingt-quatre heures après, ces cristaux se sont transformés en une masse noire, compacte et granuleuse à l'aspect charbonneux.

Si le produit ainsi obtenu est traité par l'eau, on constate qu'il est très peu soluble et que l'eau de lavage est faiblement jaune. Si on le sèche à l'étuve à 80 degrés, il donne lieu, au début, à un faible dégagement d'acide cyanhydrique devenant imperceptible au bout de quelque temps.

Ce composé noir a des propriétés analogues à celles de l'acide azulmique obtenu par une polymérisation directe de l'acide cyanhydrique.

En effet, l'un et l'autre sont faiblement solubles dans les alcalis, et les acides en donnant dans les deux cas une

solution rouge sombre. Bien qu'insoluble dans l'eau distillée, il n'est pas possible de le reprécipiter par neutralisation.

Etude des solutions d'acide azulmique.

Les solutions du produit obtenu dans les acides ou dans les bases possèdent la propriété d'être fluorescentes en violet à la lumière de Wood. Une eau de lavage ne présente, par contre, aucune fluorescence, ce qui montre l'insolubilité.

Action de la chaleur.

L'acide azulmique obtenu est remarquablement stable à la chaleur. Il résiste, en effet, à une température supérieure à 500 degrés. A plus haute température, il se décompose en dégageant des vapeurs cyanhydriques et en laissant un résidu à l'aspect charbonneux.

Analyse aux rayons X.

Cette substance a été examinée par la méthode des poudres cristallines aux rayons X; le diagramme obtenu correspond à celui d'un corps amorphe.

Dosage de l'azote du composé obtenu.

Nous avons effectué le dosage de l'azote du produit polymérisé obtenu. Les dosages réalisés ont été faits par la méthode du semi-micro Kjeldhal.

Les diverses analyses nous ont donné un pourcentage d'azote voisin de 42,6 %.

Si l'on compare ce résultat avec l'ensemble des valeurs données pour l'acide azulmique par les différents auteurs, on constate que le pourcentage d'azote est relativement faible.

Divers expérimentateurs ont donné, en effet, les valeurs suivantes :

Pelouze et Richarson	$C_4N_4H_4O_2$.....	40 % N
Johnson	$C_3H_6N_4O_2$	43 — N
Debruck	$C_4H_2N_4O$	45,9 — N
Millot	$C_9H_6N_8O_5$	46,6 — N
Beilstein	.....	49,9 — N

Il est à remarquer que l'acide azulmique est un produit de polymérisation dont le degré de condensation dépend des conditions espérimentales ; de ce fait, le pourcentage d'azote variera d'une expérimentateur à l'autre.

Résumé et Conclusions

Dans l'exposé qui a précédé, nous avons présenté l'ensemble des recherches effectuées dans le but de saisir l'évolution de l'oxydation du méthane. Nous avons examiné d'une façon toute particulière le rôle joué par la paroi et la température.

Le mélange gazeux étudié était constitué, à volume égal, de gaz de Saint-Marcet purifié et d'oxygène. L'oxydation était réalisée dans un tube cylindrique chauffé, dans lequel circulait, avec une vitesse linéaire constante, le mélange gazeux.

Les produits principaux de la réaction d'oxydation du méthane sont : l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et de faibles quantités de formaldéhyde. Dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré l'alcool méthylique n'a pu être identifié comme étant un des produits intermédiaires de la réaction.

L'étude thermique s'étend des températures pour lesquelles l'oxydation est très faible jusqu'à la température d'inflammation du mélange gazeux.

L'étude systématique de l'influence de la paroi a été réalisé en faisant varier le diamètre des tubes à réaction. Les diamètres étudiés variaient de 7 mm. à 17,5 mm.

L'évolution de l'oxydation en fonction de la température comporte généralement trois stades. A chaque stade correspond un domaine thermique dont nous avons pu

définir les limites et les variations suivant les conditions expérimentales.

Dans le premier domaine, l'oxydation du méthane reste faible. Des augmentations notables de la température ont peu d'influence sur la vitesse de réaction. Les trois principaux produits résultant de cette oxydation, anhydride carbonique, oxyde de carbone et hydrogène sont en proportions sensiblement équivalentes.

Le second domaine est caractérisé par une forte accélération de la vitesse d'oxydation. La pente de la courbe, représentant les variations du pourcentage d'oxyde de carbone formé en fonction de la température, est nettement plus élevée que dans le premier domaine. La plus grande partie du méthane oxydée est transformée en oxyde de carbone. Les pourcentages de gaz carbonique et d'hydrogène restent faibles.

Le troisième domaine de l'oxydation correspond à l'inflammation. En régime permanent d'inflammations, le pourcentage d'hydrogène devient subitement supérieur au pourcentage d'oxyde de carbone et la presque totalité de l'oxygène rentre en réaction.

Ces observations sont valables pour l'ensemble des tubes à réaction expérimentés. Toutefois, l'étude des divers domaines en fonction des dimensions des tubes à réaction nous a montré que l'on peut observer des variations notables dans les limites de température, l'étendue thermique et le degré d'oxydation correspondant à chacun des domaines.

Etude du premier domaine.

La température maxima du premier domaine se situe vers 590 degrés, quel que soit le diamètre du tube à réaction, sous la réserve qu'il soit en Pyrex. La nature de la paroi paraît influer sur cette limite, car dans un tube de

quartz elle est située une cinquantaine de degrés au-dessus.

Etude du second domaine.

Si la limite inférieure du second domaine est fixée, par contre la limite supérieure dépend sensiblement du diamètre du tube à réaction.

L'expérience nous a montré que la température à laquelle prend fin le second domaine est d'autant plus basse que le diamètre du tube à réaction est plus grand. Suivant les dimensions de ce tube, la température limite s'échelonne entre 590 degrés et 750 degrés. Il s'ensuit que l'étendue thermique du second domaine sera d'autant plus réduite que le diamètre du tube sera plus grand. A partir d'un certain diamètre, il n'a pas été expérimentalement possible d'observer le second domaine. On semble passer directement du premiers stade de l'oxydation à l'inflammation.

L'étude de l'oxydation qui précède l'inflammation montre qu'elle varie avec les dimensions du tube à réaction. Dans les conditions expérimentales très proches de l'inflammation, l'oxydation ménagée du méthane est d'autant plus faible que le tube à réaction a un diamètre plus grand.

Etude du troisième domaine.

Des observations précédentes, il résulte que la température d'inflammation du mélange gazeux doit être fonction du diamètre du tube à réaction. Au fur et à mesure que le diamètre croît, la température d'inflammation décroît. Suivant les conditions expérimentales, les différences que l'on constate peuvent dépasser 150 degrés. A partir d'une valeur déterminée du diamètre du tube à réac-

tion, il y a stabilisation de la température d'inflammation.

L'étude expérimentale nous a également permis de constater que la présence de certaines substances pouvait modifier l'allure des phénomènes qui viennent d'être décrits.

En présence de faibles quantités de sensibilisateurs (alcool méthylique, alcool éthylique, vapeurs nitreuses) la température d'inflammation dépend faiblement du diamètre du tube à réaction. Il s'ensuit que l'abaissement de la température d'inflammation provoqué par la substance sensibilisatrice est d'autant plus important que le diamètre du tube à réaction est plus faible. Suivant les conditions expérimentales, on aura des abaissements compris entre 20 degrés et 120 degrés.

L'oxydation du méthane en présence de gaz ammoniac donne de l'acide cyanhydrique. En refroidissant fortement les gaz provenant de cette réaction, puis en laissant réchauffer les produits condensés à la température ordinaire, nous avons obtenu dans de bonnes conditions un produit analogue à l'acide azulmique. Ce produit peut présenter un certain intérêt pour la métallurgie.

Index bibliographique

MECANISME CHIMIQUE DE L'OXYDATION

[1] Kiyoshi Yoshikawa. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, p. 106, 10-1931.

[2] Bibb et Lucas. — *Industrial Eng. Chem.*, 1931, p. 10.

[3] Sabatier. — Catalyse en chimie organique, p. 95.

[4] Bone et Wheeler. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1902, 81-335.

[5] Bone et Wheeler. — *J. Am. Shem. Soc.*, 1902, 83-1074.

[6] W. A. Bone. — *Proceed. Roy. Soc.*, p. 134, n° 825, 1932.

[7] Townend. — *Proceed. Roy. Soc.*, 34-825-1932.

[8] Stocking. — *J. Chem. Soc.*, 1904-85-693.

[9] Audibert. — *Annales des Mines et Carb.*, 1943, t. II.

MECANISME PHYSICO CHIMIQUE DE L'OXYDATION

[10] Lavrov et Bestchastny. — *Acta phys. URSS*, t. I, p. 975, 1935.

[11] Neumann et Serbinoff. — *Phys. Zts.*, t. I, p. 536 (1936).

[12] Prettre et Lafitte. — *Soc. Chim.*, 45-785-1929.

[13] Audibert. — *C. R. Académ. Scien.*, séance 10-1-44.

[14] Lafitte. — *Thèse, Paris*, 1925.

[15] Bone et Allum. — *Proceedings Royl. Soc.*, 1932, vol. 134, 580.

[16] Kowalskii et Sadonikow. — *P. Z. Sunjeunion*, 1-451-1932.

[17] Audibert. — *Annales des Mines et des Carb.*, t. II, 1943.

[18] Pease et Chesebro. — *J. Am. Soc.*, 51-1839-1929; *Pro. Nat. Ac. Sci.*, t. 14, p. 472, 1928.

[19] HINSSHELWOOD et FORT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1184, p. 170, 1928; *Proc. Roy. Soc.*, 129-284-1930.

[20] *Annales des Mines et des Carb.*, t. II et III, 1943.

REACTION EN CHAINES

[21] BODENSTEIN. — *Zeits. Elektrochem.*, 38-911-1932.

[22] SEMENOFF. — *Zeits Physik. Chem.*, B. 11, 464-1931.

[23] TAYLOR. — *Chem. Revue*, 9-1-31.

[24] HINSHELWOOD THOMPSON. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 118 A, p. 170-28.

[25] CHRISTIANSEN. — *Zts. Phys. Chem.*, t. 104, p. 451 (1923).

[26] PRETTRE. — Réaction en chaines, *Actualités Scient.*, n° 425, t. I et II.

ETUDE EXPERIMENTALE

[27] THREADWELL. — *Manuel de Chimie analytique*, p. 713.

[28] THREADWELL. — *Manuel de Chimie analytique*, p. 724.

ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS

[29] BONE et ALLUM. — *Proc. Roy. Soc.*, vol. 134, p. 580.

[30] MAILHE et GODON. — *Bull. Soc. Chim.*, 27, p. 537, 1920.

[31] CARLISLE et MACALLUM. — *Ind. and Engeen. Chem.*, 1932, p. 29.

[32] ANDRUSSOW (Angew). — *Chem.*, 48, 593, 5 (1935).

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

La liaison hydrogène

VU ET APPROUVÉ :
Toulouse, le 17 juillet 1946
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
DUPOUY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Toulouse, le 17 juillet 1946
pour le Recteur de l'Université
de Toulouse,
Le Doyen délégué,
DUPOUY.

IMPRIMERIE TOULOUSAINE
R. LION
2 rue Romiguières, Toulouse

A. a. 10 Dép. Lég. (3e trim. 46)